

PAT-NO: JP403191094A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03191094 A

TITLE: GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY  
AND CHEMICAL CONVERSION TREATING PROPERTY

PUBN-DATE: August 21, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUZUKI, SHINICHI  
KANAMARU, TATSUYA  
ARAI, KATSUTOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON STEEL CORP	N/A

APPL-NO: JP01328784

APPL-DATE: December 19, 1989

INT-CL (IPC): C25D009/10, C25D005/48

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve press formability and chemical conversion treating property by coating the surface of a galvanized steel sheet with a Ca-oxide film in which Ca content is specified.

CONSTITUTION: The surface of a galvanized steel sheet is coated with a Ca-oxide film by 5-500mg/m<sup>2</sup> expressed in terms of Ca by means of electrolysis, etc. The Ca-oxide film is formed into a glassy film similarly to a chromate film, and the occurrence of the galling of plating to a die at the time of pressing can be prevented and sliding characteristics can be improved. Further, since the Ca-oxide film is dissolved in a chemical conversion treating solution, a chemical conversion treated film can be formed. Moreover, no adverse effect is produced even if the Ca-oxide film is dissolved in the chemical conversion treating solution. Since this oxide film is free from dissolution even in a cleaning stage by the use of oil and in a degreasing stage, deterioration in lubricity can be prevented and also the application of load to the other stages can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑯ 公開特許公報 (A) 平3-191094

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 25 D 9/10  
5/48

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)8月21日

7179-4K  
7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板

⑥特 願 平1-328784

⑦出 願 平1(1989)12月19日

⑧発明者 鈴木 真一 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑨発明者 金丸 辰也 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑩発明者 新井 勝利 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社名古屋製鐵所内

⑪出願人 新日本製鐵株式會社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑫代理人 弁理士 谷山 輝雄 外4名

## 明細書

## 1. 発明の名称

プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板

施す方法等の亜鉛系めっき鋼板上に硬い皮膜を形成し、プレス時のめっきヒダイスのかじりを防止してプレスの潤滑性の向上をはかることが開示されている。

## 2. 特許請求の範囲

1 亜鉛系めっき鋼板の表面に、Co酸化物皮膜を、Coとして5mg/m<sup>2</sup>以上500mg/m<sup>2</sup>以下被覆したことを特徴とするプレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板。

又特開平1-136952号のごとく、めっき鋼板の表面に有機潤滑皮膜や潤滑油等の有機物を塗布、または被覆しプレス性を向上させることが開示されている。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板に関するものである。

しかしながら、このような製品は自動車ユーザー等の使用において、以下のようないくつかの問題がある。

## (従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

亜鉛めっき鋼板のプレス性を向上させる方法としては、例えば、特開昭62-185883号のごとくめっき鋼板表面に電解クロメート処理を施しCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化物皮膜を生成せしめる方法や、特開昭62-192597号のごとく鉄亜鉛合金めっきを

自動車ユーザーでの使用工程の概略は、鋼板を油で洗浄する工程、プレス、脱脂、化成処理、塗装となっており、電解クロメートは化成処理での化成処理皮膜が形成せず、潤滑油や潤滑皮膜などを鋼板に塗布したものは、洗浄油で油が落ちるので十分な潤滑性能を発揮しない。さらには、化成処理前の脱脂工程の負荷がかかりコストが高くなる。また、亜鉛系めっき鋼板に鉄亜鉛合金フラッシュめっきを施したもののは

電解クロメート処理に比較して鋼板のコストが高くなる、等の問題点があり、低成本で、化成処理が可能で、脱脂等の工程に負荷をかけず、プレス性に優れる亜鉛系めっき鋼板の開発が望まれている。

本発明はこのような要求を有利に満足するためになされたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、亜鉛系めっき鋼板の表面に、Ca酸化物皮膜を、Caとして $5 \text{ mg/m}^2$ 以上 $500 \text{ mg/m}^2$ 以下被覆したこととするプレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板である。

本発明の対象とする亜鉛系めっき鋼板とは、例えば溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法など各種の製造方法によるものがあり、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe、ZnとNi、ZnとAl、ZnとMn、ZnとCr、ZnとTi、ZnとMgなどZnを主成分として、耐錆性などの諸機能の向上のため1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などのセラミックス微粒子、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCrO}_4$ などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがあり、めっき層の厚み方向で單一組成のもの、連続的あるいは層状に組成が変化するものがあり、さらに多層めっき鋼板では、最上層に、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe、ZnとNi、ZnとAl、ZnとMn、ZnとCr、ZnとTi、ZnとMgなどZnを主成分として、耐錆性などの諸機能の向上のため1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などのセラミックス微粒子、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCrO}_4$ などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがある。

例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛を主とするアルミニウム、鉄などの合金溶融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層が

合金化されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板（一般にハーフアロイと称する）、片面鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき層、他面溶融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、または亜鉛を主成分として鉄、ニッケルを主成分とする金属をめっきした鋼板、あるいは、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛、ニッケル、クロム等合金電気めっき鋼板等、更に單一合金層又は多層合金電気めっき鋼板、亜鉛および亜鉛含有金属の蒸着めっき鋼板等がある。その他、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などのセラミックス微粒子、 $\text{TiO}_2$ 酸化物微粒子及び有機高分子などを亜鉛又は亜鉛合金めっき中に分散させた分散めっき鋼板がある。

このような亜鉛系めっき鋼板表面に、Ca酸化物皮膜を、Caとして $5 \text{ mg/m}^2$ 以上 $500 \text{ mg/m}^2$ 以下被覆することによりプレス性、化成処理性を向上しようとするものである。

(作用)

この理由は以下の如くである。

プレスの潤滑性をめっき鋼板に付与するには、めっき鋼板表面に硬質の皮膜を形成する方法が有効である。この点で電解クロメート処理、鉄亜鉛合金めっきは有効であるが、前者は化成処理皮膜が形成できない、後者は処理量が多くコスト高になる。

これらの解決には、硬質皮膜つまり酸化物皮膜であり、かつ化成処理液中で溶解し、化成皮膜を形成できるとともに、皮膜成分が化成処理液に溶け出しても化成処理に悪影響を与えないことが必要である。

我々は、このような観点から、亜鉛系めっき鋼板表面にCa酸化物皮膜を形成すれば良いことを見いだした。Ca酸化物皮膜はクロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となり、プレス時にめっきのダイスへのかじりを抑制し、滑動性を良好とする。さらに、化成処理液には溶解するためクロメート皮膜と異なり、化成処理皮膜を形成することができ、また、化成処理液成分でもあるため化成処理液に溶け出しても悪影響はない。

Ca酸化物皮膜の構造は明確ではないが、Ca-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に $-OH, CO_3, PO_4$ 基等が、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定している。

また、本皮膜は酸化物皮膜のため、油による洗浄工程や、脱脂工程でも溶解しないため、潤滑性能の低下や、他の工程に負荷をおよぼさない。

本皮膜の密着性や成膜性を良好にするために、リン酸、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸や、それからなる塩を添加することは効果的である。

さらに、この皮膜中には、処理浴中やめっきに含まれる物質を不純物として含んでいてもよい。これら不純物としてはZn, Al, Cr, Ni, Mo, Pb, Sn, Cu, Ti, Si, B, N, S, P, Cl, K, Na, Mg, Ca, Ba, In, C, Fe, V, W, Mn,などがある。

次に、本発明の皮膜の皮膜量範囲について述べる。

この皮膜の皮膜量はプレス性を良好とするには、Caとして $5 \text{ mg}/\text{m}^2$ 以上有ればよいが、皮膜量が $500 \text{ mg}/\text{m}^2$ を越えると化成処理皮膜の形成が不十分となる。

ゆえに、適正な皮膜量は、Caとして $5 \text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $500 \text{ mg}/\text{m}^2$ 以下である。

次に、実施例について述べる。

#### (実施例)

本発明の実施例を比較例とともに第1表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、硝酸カルシウム:250g/l、硝酸亜鉛:150g/l、濃硝酸:1cc/lの溶液30℃で被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし $7 \text{ A}/\text{dm}^2$ で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部はリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。第1表に示すごとく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上的っていることがわかる。

第1表

	めっき 鋼板 <sup>1)</sup>	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m <sup>2</sup> )	処理皮膜		化成 処理性	② プレス性 摩擦係数	
			皮膜種類	皮膜量 (mg/m <sup>2</sup> )			
実 施 例	1	EG	20/20	Ca処理	23(Ca)	○	0.285
	2	EG	40/40	Ca処理	7(Ca)	○	0.387
	3	EG	60/60	Ca処理	9(Ca)	○	0.390
	4	EG	60/60	Ca処理	24(Ca)	○	0.274
	5	EG	60/60	Ca処理	40(Ca)	○	0.286
	6	EG	60/60	Ca処理	87(Ca)	○	0.342
	7	EG	60/60	Ca処理	130(Ca)	○	0.351
	8	AS	60/60	Ca処理	453(Ca)	○	0.383
	9	AS	30/60	Ca処理	130(Ca)	○	0.305
	10	AS	45/45	Ca処理	54(Ca)	○	0.259
	11	AS	60/60	Ca処理	28(Ca)	○	0.281
	12	GI	90/90	Ca処理	32(Ca)	○	0.287
	13	GI	120/120	Ca処理	34(Ca)	○	0.287
	14	HA	60/60	Ca処理	29(Ca)	○	0.290
	15	HA	100/100	Ca処理	34(Ca)	○	0.278
比 較 例	1	EG	20/20	無処理	—	○	1.805
	2	EG	60/60	Ca処理	640(Ca)	△	0.307
	3	EG	60/60	電解クロート	23(Cr)	×	0.364
	4	AS	60/60	無処理	—	○	0.764
	5	AS	45/45	Ca処理	880(Ca)	△	0.358
	6	CR	0/0	無処理	—	○	0.538
	7	HA	60/60	無処理	—	○	1.435
	8	GI	120/120	無処理	—	○	1.510

注1) めっき鋼板の種類：AS：合金化溶融亜鉛めっき鋼板（Fe 10%, Al 0.25%, 残Zn), EG：電気亜鉛めっき鋼板, GI：溶融亜鉛めっき鋼板（Al 0.3%, Fe 0.8%, Pb 0.1%, 残Zn), HA：半合金化溶融亜鉛めっき鋼板（Fe 5%, Al 0.3%, 残Zn), CR：冷延鋼板、鋼板厚はいずれも0.8mmの普通鋼

注2) プレス性試験条件および評価方法：

サンプルサイズ：17mm×300mm, 引張り速度：500mm/min, 角ピード肩R：1.0/3.0mm, 摆動長：200mm, 塗油：ノックスラスト530F40, 1g/m<sup>2</sup>の条件で、面圧を100～600kgfの間で数点試験を行い、引き抜き加重を測定し、面圧と引き抜き加重の傾きから摩擦係数を求めた。

注3) 皮膜量：( )は測定元素

注4) 化成処理性試験条件

化成処理液にはSD5000（日本ペイント社製）を用い、処方どおり脱脂、表面調整を行った後化成処理を行った。化成処理皮膜の

判定は、SEM(2次電子線像)により、均一に皮膜が形成されているものは○、部分的に皮膜形成しているものは△、皮膜が形成されていないものは×と判定した。

(発明の効果)

かくすることにより、プレスにおいては摺動性を冷延鋼板並以上に向上し、かつ化成処理皮膜も形成可能とすることができる。これによって、従来より低コストで、またユーザーの工程に負荷を低減でき、プレスによる生産性を向上させることができるなどの優れた効果が得られる。

代理人 谷山輝雄

  
他4名